

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-331327

(43)Date of publication of application : 14.12.1993

(51)Int.Cl. C08L 23/10
C08L 23/16

(21)Application number : 03-107444 (71)Applicant : SHELL OIL CO

(22)Date of filing : 13.05.1991 (72)Inventor : MCCULLOUGH JR JAMES D
FICKER HAROLD K

(30)Priority

Priority number : 90 522692 Priority date : 14.05.1990 Priority country : US

(54) POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a propylene copolymer composition which has high impact strength and excellent resistance to stress whitening, by using a composition comprising a homopolymer phase consisting of a propylene homopolymer and a copolymer phase consisting of a copolymer of ethylene with propylene and adjusting so as for the composition to have a value in a specific range for the ratio between the limiting viscosities of both phases.

CONSTITUTION: This polypropylene impact copolymer composition is composed of a homopolymer phase consisting mainly of a propylene homopolymer and a copolymer phase consisting mainly of a copolymer of ethylene with propylene. The ratio of the limiting viscosity of the homopolymer phase to that of the copolymer phase is in the range of 0.7/1 to 1.3/1. It is preferred that the copolymer phase has an ethylene content of 35 to 75 wt.%, more preferably 35 to 50 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3135934

[Date of registration] 01.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331327

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C E	7107-4 J		
23/16	L C Y	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平3-107444	(71)出願人	591038990 シエル オイル カンパニー アメリカ合衆国 テキサス州 77002 ヒューストン ルイジアナストリート 900
(22)出願日	平成3年(1991)5月13日	(72)発明者	ジェイムズ ダグラス マックロウ ジュニア 米国 テキサス州 77079 ヒューストン ラスト アロー ドライブ 754
(31)優先権主張番号	0 7 / 5 2 2 6 9 2	(72)発明者	ハロルド カート フィッカー 米国 ニュージャージー州 07470 ウェイン アデルフィア ロード 16
(32)優先日	1990年5月14日	(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 ポリマー組成物

(57)【要約】

【構成】耐衝撃力などの低温特性に優れるのみならず、コポリマー相の極限粘度とホモポリマー相の極限粘度との比率が0.7/1から1.3/1の間にある時には、応力白化しにくいという特性を持つ耐衝撃性ポリプロピレンコポリマー組成物が提供される。

【効果】この耐衝撃性コポリマー組成物は、射出成形物、延伸成形物、造形容器、透明感のあるフィルムなどをつくるのに適している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主にプロピレンホモポリマーからなるホモポリマー相と、主にエチレンとプロピレンとのコポリマーからなるコポリマー相とからなり、このコポリマー相の極限粘度とホモポリマー相の極限粘度との比が0.7/1から1.3/1の範囲にある耐衝撃性ポリプロピレンコポリマー組成物。

【請求項2】 コポリマー相が、全コポリマー相に対して、35～75重量%のエチレン成分を含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 コポリマー相が、35～50重量%のエチレン成分を含有することを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 さらに核剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、衝撃力および剛性に優れ、応力白化しにくいプロピレンポリマー組成物、特に気相重合により造られる組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 プロピレンポリマー組成物は比較的安価で作られ、優れた特性を持つため、多岐にわたり応用され広く商業利用されてきた。しかし、一般にプロピレンポリマー、特に、プロピレンホモポリマーは低温では耐衝撃性が低く脆いという欠点がある。プロピレンホモポリマーの特性を改良し、衝撃性や他の低温特性を高めるために多くの提案がなされてきた。それらの多くはホモポリマーであるポリプロピレンの中にプロピレン/ α -オレフィンコポリマー部を生成させるというものであった。そのような改良ポリプロピレンポリマーの構造は多種多様であり、明確ではないものもあった。米国特許第3,514,501号明細書には、たとえば、まずプレポリマーとしてホモポリマーであるポリプロピレンを生成し、ついで、第二重合段階で少なくとも一つの α -オレフィンからなるブロックをそのプレポリマーから成長させることを特徴とするブロックコポリマーの製造方法が提案されている。

【0003】 耐衝撃性を高める別の取組として、プロピレンホモポリマーとプロピレン/エチレンコポリマーを混合することも提案されている。通常プロピレンホモポリマーである第一のポリマーと、重合活性部位を含んだままの初期ポリマー混合物の存在下でコポリマー部を形成することによって、多くの提案と耐衝撃性の高い商品が生まれてきた。

【0004】 結果として生まれた生成物がブロックコポリマーであるか、ホモポリマーとコポリマーとの混合物であるか、あるいは、何か別の構造物であるかは、全てははっきりしているわけではない。けれども、このような生成物は従来より広く知られており、商業利用において

重要な位置を占めている。これらの物質は構造上の細かな性質がどうであれ、耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーとして引き合いにだされ、ホモポリマー相（ホモポリマー化したポリプロピレン）とゴム相（コポリマー部）からなるといわれている。

【0005】 このような耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーは、優れた低温耐衝撃性と高い低温特性を持ち、剛性というようなホモポリマーの優れた特性を併せ持っているが、耐衝撃性コポリマー組成物は次のような状況下では応力白化しやすい。たとえば、1) 成形型からの突出部（突出ピンマーク）、2) 融解温度に近い温度あるいはそれ以下の温度でシート素材から成形体を製造する製造工程、3) 製造、組立中の二次加工部に衝撃や曲げの力が加わった時、あるいは、意図的に加えられた時。

【0006】 優れた低温特性を持ち、応力白化しにくい組成物を製造すべく、数多くの方法が考えられてきた。何らかの製造工程を加えてみたり、別の成分を組成物に混合してみたりいろいろな方法がある。EP-A-208,330号公報に記載されている応力白化しにくいといわれる組成物は、ホモポリマーであるポリプロピレンかグラフト化されたエチレン/プロピレンコポリマー部をもつ過酸化分解されたポリプロピレンを含み、付加成分として、12から20個の炭素原子を有するモノカルボン酸と多価アルコールから導かれるエステルを含んでいる。JP-A-84020522/04号公報に記された組成物は、特定の溶融流量をもつポリプロピレンとエチレン/ α -オレフィンコポリマーとの混合物で、ポリプロピレンの分子量は過酸化物を用いて実質的に減少させてある。その組成物は応力白化しにくく、艶や透明感も良いとされているが、ビスブレーキングとよばれる過酸化物を用いた方法で分子量を減らした他の例では、応力白化はしにくくなるというよりむしろしやすくなることが多い。従って、耐衝撃性に代表される優れた低温特性を有し、かつ応力白化しにくいプロピレンポリマー組成物を製造することは、有意義なことである。

【0007】 本発明によれば、主にプロピレンホモポリマーからなるホモポリマー相と、主にエチレンとプロピレンとのコポリマーからなるコポリマー相とからなり、このコポリマー相の極限粘度とホモポリマー相との極限粘度の比が0.7/1から1.3/1の範囲にある耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーが提供される。これらの組成物は応力白化しにくく、かつ優れた耐衝撃性を有するとともに、耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーが一般にもつ剛性をあわせもつ。

【0008】

【発明の具体的説明】 本発明による組成物は従来から広く知られた気相重合法で生成され、その特徴は、コポリマー部の極限粘度とホモポリマー部の極限粘度との比率にあり、この値はほぼ1であることである。どちらの部の極限粘度も、それらの比率が所定の範囲にあるかぎり

どのような値でもよい。

【0009】本発明の組成物は、任意に、安息香酸ナトリウムのような核剤を含んでいてもよい。耐衝撃性ポリプロピレンへの核剤の添加は剛性を改善することは周知であるが、一般的に混合の結果は、衝撃特性に関して得られている。本発明の組成物では、少量の核剤、たとえば50～2000ppmの安息香酸ナトリウムが剛性を高めるばかりでなく、ノッチ付アイゾット衝撃強度をも高めることが示される。

【0010】ここでいう極限粘度とは、従来通りの意味であり、ある物質の溶液の粘度を意味し、ポリマー溶液の場合には、決められた温度、与えられた溶媒中で、ポリマーが無限希釈状態にあるときの、粘度を意味する。ASTM標準試験法D1601-78によると、この測定には標準細管粘度測定器が用いられる。この測定器では、与えられた温度において溶媒中で一連のポリマー溶液の粘度が求められる。本発明のポリマーの場合に

$$[\eta]_{\text{copol}} = \frac{[\eta]_{\text{prod}} - (1 - F_c) [\eta]_{\text{homc}}}{F_c}$$

【0013】式中、 F_c はコポリマーである組成物の分画を表す。この分画 F_c は従来より知られている赤外線分析法や熱収支法などで求めることができる。本発明の組成物は、立体規則性のオレフィン重合触媒の存在下で気相重合反応を起こすことにより製造しうる。そのような触媒は広く知られており、炭素原子を3個以上を有する α -オレフィンの重合反応に用いられ、立体規則性をもつ生成物を製造するのに用いられる。そのような触媒を表す言葉として従来使われている「触媒活性の高い立体規則性触媒」は、第一成分としてチタニウム含有固体成分、通常ハロゲン化チタニウム含有固体成分である主触媒を含むとともに電子供与体などを含む。固体触媒成分を生成するために使われる好ましい電子供与体は、エーテル、エステル、ケトン、フェノール、アミン、アミド、イミン、ニトリル、ホスフィン、ホスファイト、スチルベン、アルシン、ホスフォアミドおよびアルコラートなどである。このような電子供与体は、単独であるいはいくつか組み合わせて使用される。チタニウム成分を生成するのに好ましく用いられる電子供与体は、安息香酸エチルやイソブチルフタレートなどの芳香族エステルである。

【0014】共触媒と呼ばれる触媒の第二成分は、有機アルミニウム化合物である。この有機アルミニウム化合物は、部分的あるいは全面的に、選択性制御剤と従来呼ばれてきた第三触媒成分と複合する。

【0015】選択性制御剤としては、芳香族エステル、アミン、ヒンダードアミン、エスル、ホスファイト、ホスフェート、芳香族ジエステル、アルコキシシラン、アリロキシシラン、シラン、ヒンダードフェノール、およびこれらのうちの2、3種を混ぜたものなどを用いる

は、デカリン（デカハイドロナフタレン）が溶媒として好ましく、望ましい温度は135℃である。種々の濃度の溶液の粘度値から、無限希釈度での値が外挿によって求められる。

【0011】本発明の耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーでは、好ましくはホモポリマー部がまず生成され、その部の極限粘度が直接測定される。続いて生成されるコポリマー部の極限粘度は、直接測定することができない。そこでこの組成物全体の極限粘度 $[\eta]_{\text{prod}}$ を測定し、全組成物の極限粘度から、ホモポリマーの分画にホモポリマーの極限粘度 $[\eta]_{\text{homc}}$ をかけたものを引いて、これを全組成物つまりコポリマーの分画で割った商としてコポリマー部の極限粘度 $[\eta]_{\text{copol}}$ が求められる。つまり、

【0012】

【数1】

F_c
ことができる。

【0016】このような立体規則性を有するオレフィン重合触媒は、米国特許第4,728,705号明細書をはじめとして、多くの特許や他の文献に記載されている。重合触媒の成分として種々の化合物が有効であるが、典型的なオレフィン重合触媒は、主触媒としてハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタニウム、エチルベンゾエートなどの電子供与体からなる固体を含んでいる。このような主触媒のハロゲン化部は、通常塩化物である。代表的な共触媒としてトリエチルアルミニウムあるいはトリイソブチルアルミニウムなどが挙げられ、これらの共触媒は、エチルp-エトキシベンゾエートなどの芳香族エステルまたはエチルp-メトキシベンゾエート、メチル-p-メチルベンゾエートなどの選択性制御剤あるいはジイソブチルジメトキシシランのようなシランなどと少なくとも部分的に複合している。この種の触媒を利用すると、炭素原子を3個以上有するオレフィンが重合された場合、立体規則性のポリマー状生成物が得られ、これらの触媒の多くが脱灰段階で触媒残留物を取り除く必要性がなく、かつ望ましい特性を有するポリマーを作ることができる高活性触媒であることがわかる。

【0017】これらの触媒は α -オレフィンを重合、あるいは共重合するための、既に確立された方法で用いられる。これらの方法には、液状の非重合性希釈剤を用いることもあるし、また別法として、液体希釈剤として重合モノマーを用いることもある。しかし、本発明の耐衝撃性コポリマーを製造するには、特に高メルトフローの組成物を製造するには、気相法を用いることが望ましい。メルトフローの高いポリマーを製造する際に、極限粘度の比が、必要な範囲内にある耐衝撃性コポリマーを

得るには、低分子量ポリマーが反応系内に存在しなければならない。この低分子量物質は、特にエチレン/プロピレンコポリマーが生成されるとき、強力な結合剤として働き、液相系では、一般にかなりの反応器を詰まらせ、除去された溶剤や希釈剤とともに活性物質を失わせる。液体系では、低分子量物質は避けなければならないので、ホモポリマー部とコポリマー部の極限粘度の比が所定の範囲内にあるような生成物を生産することは難しい（EP-A-255,099号参照）。

【0018】多くの気相重合法が知られているが、その一つに本発明の耐衝撃性コポリマー生成物を製造するのに適しているものとして、米国特許第4,379,759号明細書に記載された方法がある。それは流動層気相系である。

【0019】気相法は、一般に、適当な反応器の中に予め生成されたポリマー分子とそれより少量の固体触媒分子を供給することにより行われる。気体状の重合されるべきオレフィンが、温度および圧力などの条件が重合が開始できるように設定されたなか、粒子床中を高速で通過せしめられる。粒子床を通過する際に、未反応の気体は反応器より引き出され、他の供給用気体とともに再利用される。触媒が極僅かポリマー生成物の中に取り込まれることにより失われていくので、窒素ガスやアルゴンなどの不活性輸送ガスを利用することにより、その分の触媒が反応器のなかに追加される。反応温度はポリマー粒子の焼結温度より低く設定され、ガス循環中、外部熱交換器で制御される。反応温度は30℃から120℃、一般には50℃から90℃である。反応気圧は通常6.9MPa（1000psi）まで、好ましくは0.69から2.76MPa（100psiから400psi）である。反応条件の細かい制御は、触媒の追加、ガスの供給、未反応モノマーの再利用などと同様、既知の技術で行うことができる。反応および生成物制御を行うための追加手段は、分子状の水素ガスを反応器つまり重合系に供給する方法によって行われる。分子状の水素を供給することによって、生成物の分子量を制御することができ、この働きは連鎖移動剤と類似している。ポリマー状生成物の分子量を制御することは、ある意味では、この生成物の極限粘度をも決定する。これは、言うまでもなく本発明の耐衝撃性コポリマーにとってとても重要なことである。ポリマーの分子量、ひいては、生成物の粘度を制御するための水素の利用法は既知の技術による。

【0020】ポリマーである所望の生成物は、流動床に供給されたポリマー粒子上でポリマー生成物の成長によりできた粒状物として、あるいは、反応器内に生成した粒子として得られる。得られた生成粒子は反応器でポリマーができる速度と実質的に同じ速度で取り除かれ、次の反応域へ送られるか、あるいは従来の方法で、利用に先立つ仕上げ加工を施される。

【0021】供給ガスの組成や未反応モノマーの再利

用、ポリマー状生成物等を制御することにより、本発明の耐衝撃性コポリマーを一つの反応器の中で生成することは、非現実的ではあるが、可能である。しかし、本発明の組成物を生成するための気相法は、それぞれの段階を別々の反応器の気相内で行う二段階法が一般的である。そのような方法によれば、上記の通り耐衝撃性コポリマーのホモポリマー部が適当な反応器内でまず生成される。この反応器内では、生成物の分子量、そしてその極限粘度を制御するために、必ずしもそうではないけれども一般に、水素が使われる。触媒活性部位を含むこの最初にできたホモポリマーは、第二の流動層を含む第二の気相反応器へ送られる。第一の重合段階で未反応のモノマーの一部もコポリマー相の生成に利用されるモノマーとともに第二の反応器へ送られる。コポリマーまたはゴム相は第二の反応器で生成されるが、そこでも、分子量、ひいては極限粘度を制御するために分子状の水素が使われるのが望ましい。極限粘度の比が所定の条件を満たす限り、ホモポリマーやコポリマーの生成を含むいろいろな連続したあるいは平行した工程で、ホモポリマーあるいはコポリマーの気相反応器を2個以上使ってもよい。

【0022】本発明の組成物のホモポリマー相は、例外もあるが主にプロピレンホモポリマーである。特殊な用途のための特殊な特性を得るには、耐衝撃性コポリマー組成物のホモポリマー部に、たとえば6重量%までという少量の、エチレン、1-ブテン、あるいはそれより分子量の多い α -オレフィンなどの第2の α -オレフィンを取り入れることが望ましい。少量の別の α -オレフィンを取り込むには既知の方法が用いられ、このことにより、ホモポリマー相の特性がやや変化することはあっても、実質的に変わってしまうことはない。少量の別の α -オレフィンが取り入れられている実施例では、生成物が技術的にはコポリマーであるがホモポリマー相として言及されている。たとえば第2の α -オレフィンの実質的存在なしで製造された相のように、おおよそ完全にポリプロピレンであるホモポリマー相が望ましい。

【0023】第2相すなわちコポリマー相は、少量の別の α -オレフィン部位が付加的に存在することもあるけれども、通常主にエチレンとプロピレンとのコポリマーからなる。初期の反応器内の未反応のプロピレンの割合や重合反応器に供給するエチレンの割合などを制御することにより、エチレン/プロピレンコポリマー分画におけるエチレンの比率を変えることが可能であり、従来から実行されている。本発明の耐衝撃性コポリマーでは、コポリマー相内のエチレンの比率は、全コポリマー相に対する重量比で、35%から70%が望ましく、また35%から50%がさらに好ましい。耐衝撃性コポリマー生成物におけるホモポリマー相とコポリマー相との相対比率を制御することも知られている。コポリマー相つまりゴム相は、全ポリマーである衝撃コポリマー組成物に

対する重量比で、10%から50%が適当で、さらに10%から40%が好ましい。

【0024】本発明の生成物は、好ましくは、分子量を制御するために通常水素を用いる気相重合法により生成された、耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーであり、そのコポリマー相の極限粘度とホモポリマー相の極限粘度との比がおおよそ1である。ビスブレーキングされていない生成物としては、極限粘度の比が0.7/1から1.3/1のものが適しており、望ましくは1.0/1から1.2/1である。生成物あるいは相の極限粘度は135℃のデカリン中で測定した場合、典型的には0.7から7dl/gであるが、どちらの相の極限粘度もまた耐衝撃性コポリマー生成物の極限粘度も、その比が条件を満たしている限り値は問題ではない。

【0025】いいかえれば、上記のような典型的な気相方法で生成された耐衝撃性コポリマーのメルトフローは、ASTM-1238の条件しなどにある従来の試験法で測定すれば、0.2から70の範囲内にある。特別な用途に用いるには、もっとメルトフローが高いかあるいは分子量が低い耐衝撃性コポリマーが望ましい。ポリオレフィン重合体である生成物のメルトフローを高めるには、水素を利用する方法がしばしば取られるが、過酸化剤で処理することにより、つまり、ビスブレーキングにより、メルトフローを高めることもできる。ビスブレーキングによって生成されたメルトフローの高い耐衝撃性コポリマーでは、過酸化剤で処理される耐衝撃性コポリマーの2つの相の極限粘度の比が所望の範囲内にある時、優れた低温特性と高い耐応力白化性が得られる。ビスブレーキングによれば、過酸化剤の利用水準によって、耐応力白化性は上昇する。これらのことから、ビスブレーキングされた生成物が高い耐応力白化性をもつための粘度比の上限は1.2/1であり、更に望ましくは1.1/1である。望ましい粘度比の範囲は、1/1から1.1/1である。ビスブレーキングされたポリマーの通常のメルトフローは2から200である。

【0026】核剤は、射出成形操作および吹込成形操作の過程で、ポリマーが比較的高温で結晶化することを許容する。少量、たとえば50~2000ppmの安息香酸ナトリウムの添加が、剛性を高めるばかりでなく、ノッチ付アイゾット強度をも高めることが見出された。

【0027】核剤としては、たとえば安息香酸ナトリウム、p-tert-ブチル安息香酸および安息香酸アルミニウム等の芳香族カルボン酸類およびその誘導体、ジ(4-tert-ブチルフェニル)リン酸ナトリウム等の有機リン酸金属塩類、ベンジリデンソルビトール誘導体、タルク、ポリ

ビニルシクロヘキサン等のポリビニルシクロアルカン類、およびセバシン酸等のある種の有機ジカルボン酸誘導体類などをあげることができる。

【0028】本発明の組成物のみならず、過酸化剤で処理された(ビスブレーキングされた)その誘導体も優れた耐衝撃性と従来の耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーが有する他の優れた低温特性などを有する。しかしながら、従来の耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーと異なり、この組成物は応力白化しにくい。このことは、外観が重視されるような最終製品をつくるのにこのポリマーが利用されるにあたり、重要なことである。

【0029】このようなポリマー組成物は、従来工業用ポリプロピレン組成物のなかに使われていた安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、前記以外の核剤、離型剤といった多種多様の添加物を含んでいてもよい。この組成物は、射出成形、押出、熱成形、その関連工程などの熱可塑性物質に対して用いられた既知の方法で加工することができる。その二次加工品は艶が良くできることが多い。本組成物の特殊な応用例として、射出成形または押出成形された自動車用部品、小型家庭電化製品外被、透明感のよいフィルム製造などが考えられ、低温特性とともに艶がよいので段積可能皿や旅行鞆などの用途にも利用できる。

【0030】本発明は以下の実施例によって更に詳細に説明される。

【0031】

【実施例1】本発明の範囲内、及び範囲外の耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーで多くのサンプルを作成し、そのそれぞれから直径6.4cm(2.5インチ)、厚さ0.32cm(0.125インチ)の射出成形盤(ディスク)を作成した。

【0032】それぞれのサンプルについて、標準ガードナー衝撃測定器をリングを外した状態で用いて、定められた高さから盤の上へ重りを落とし、その重りの衝撃によりディスクの反対面に生ずる白点の直径を測定することにより、耐応力白化を測定した(全ての実験は成形後24時間してから行われた)。0.91kg(2ポンド)の重りを12.7cmと25.4cm(5インチ、10インチ)の高さから落下させたところ、それぞれ11.52kg-cm、23.04kg-cmの衝撃があった。本実施例及び他の実施例では、便宜上極限粘度比(以降、比とする)は次の式にて求めた。

【0033】

【数2】

$$\text{比} = 1 + \frac{\left[\left(\frac{MF_{\text{homo}}}{MF_{\text{whole}}} \right)^{0.213} - 1 \right]}{F_c}$$

【0034】ここで、 MF_{homo} はホモポリマーの溶融流

量、 MF_{whole} は、耐衝撃性ポリプロピレンコポリマー

の溶融流量、F_cはエチレン/プロピレンコポリマーゴムである耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーの分画を表す。

【0035】結果を表1に示す。その比が減少し1に近

づくほど、応力白化が少ないことがわかる。

【0036】

【表1】

表 1

サンプル	メルトフロー g/s (dg/min)	極限粘度比	コポリマー-ゴム分画 F _c 重量%	ゴムエチレン含量 E _c 重量%	ガードナー-インパクト ¹ -30℃ kg-cm (インチ-ポンド)	ノッチ付アイゾット -20℃ J/cm (フィート-ポンド/インチ)	応力白化 ² 11.52kg-cm (10インチ-ポンド)	直径 cm (インチ) 23.04kg-cm (204インチ-ポンド)
1	7.67×10 ⁻³ (4.6)	1.4	23.6	53.3	199 (173)	0.37 (0.7)	1.02 (0.40)	1.42 (0.56)
2	8.00×10 ⁻³ (4.8)	1.2	26.2	35.1	289 (251)	0.37 (0.7)	0.84 (0.33)	1.24 (0.49)
3	8.17×10 ⁻³ (4.9)	1.5	19.6	32.9	143 (124)	0.37 (0.7)	1.12 (0.44)	1.63 (0.64)
4	6.67×10 ⁻⁴ (0.4)	1.2	16.9	40.1	241 (209)	0.64 (1.2)	0.89 (0.35)	1.22 (0.48)
5	5.00×10 ⁻⁴ (0.3)	1.2	21.7	53.6	406 (352)	1.07 (2.0)	0.99 (0.39)	1.47 (0.58)
6	5.00×10 ⁻⁴ (0.3)	1.3	17.6	41.1	219 (190)	0.15 (1.4)	1.04 (0.41)	1.42 (0.56)
7	3.33×10 ⁻⁴ (2.0)	1.3	27.0	29.6	252 (219)	0.64 (1.2)	1.07 (0.42)	1.42 (0.56)
8	3.00×10 ⁻³ (1.8)	1.3	16.3	56.8	131 (114)	0.43 (0.8)	1.14 (0.43)	1.45 (0.57)
9	2.67×10 ⁻³ (1.6)	1.4	20.4	36.3	157 (136)	0.59 (1.3)	1.12 (0.44)	1.47 (0.58)
10	1.85×10 ⁻² (11.1)	1.8	24.4	49.5	199 (173)	0.48 (0.9)	1.35 (0.53)	1.73 (0.68)
11	2.47×10 ⁻² (14.2)	1.3	20.0	29.2	11.5 (10)	0.21 (0.4)	0.94 (0.37)	1.37 (0.54)
12	2.37×10 ⁻² (14.2)	1.7	27.7	49.0	232 (201)	0.53 (1.0)	1.37 (0.54)	1.75 (0.69)

【0037】

【実施例2】耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーのサンプルを作成し、実施例1と同様に応力白化を測定し（応力白化測定は24時間後に実施）、また、従来の-30℃でガードナー衝撃テスト（ASTM D 3029、

G法）で衝撃特性を測定した。

【0038】結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

- 1 リング付：6.35cm×0.32cm (2.5インチ×0.125インチ) ディスク
- 2 リングなし：6.35cm×0.32cm (2.5インチ×0.125インチ) ディスク

表 2

サンプル	メルトフロー (dl/g)	比	ガードナー-インパクト (-30℃) kg-CM (インチ-ポンド)	応力白化 [*] cm (in) 11.52 kg-cm (10 インチ-ポンド)	応力白化 [*] cm (in) 23.04 kg-cm (20 インチ-ポンド)
A	1.9	1.1	> 346 (> 300)	1.27 (0.50)	1.47 (0.58)
B	1.9	1.1	207 (180)	1.14 (0.45)	1.50 (0.59)
C	4.8	1.1	> 346 (> 300)	1.32 (0.52)	1.60 (0.63)
D	4.5	1.1	190 (165)	1.57 (0.62)	1.91 (0.75)

* リングなし: 10.16cm × 0.32 cm (4インチ × 0.125インチ) ディスク

【0040】

【実施例3】耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーのサンプルを大きなスケール単位で作成した。この内、サンプル2、4、5を作成後ビスブレーキングした。それぞれのサンプルから射出成形試験片を作成し、それらのサンプルの応力白化以外の特性を標準のテスト方法で測定し、応力白化を実施例1に示した方法で測定した。

【0041】結果を表3に示す。サンプル1のFcが随

分大きいことを考慮しても、サンプル1は、23.04 kg-cm (20インチポンド) のときサンプル3に比べ応力白化しにくくなっている。(Fcが高くなるにつれて応力白化しにくくなる)。また、ビスブレーキングされたサンプル2、4、5では、サンプル2が著しく応力白化しにくくなっている。

【0042】

【表3】

表 3

サ ン プ ル	1	2	3	4	5
ビスブレーキング 重量%コポリマー (Fc) コポリマー中の重量%エチレン (Ec)	しない 20.3 46.5	する 20.5 47.3	しない 15.3 49.3	する 22.1 59.6	する 18.1 60.7
比 (ビスブレーキング前) メルトフロー g/s (dg/min)	1.2 1.33×10^{-2} (8.0)	1.2 2.80×10^{-2} (16.8)	1.5 1.30×10^{-2} (7.8)	1.5 2.37×10^{-2} (14.2)	1.5 1.25×10^{-2} (7.5)
ノッチ付アイゾット J/cm (フィート・ポンド/インチ) -20°C	0.53 (1.00)	0.40 (0.75)	0.34 (0.63)	0.63 (1.18)	0.52 (0.97)
ガードナードインパクト kg-cm (インチ・ポンド) -30°C	265 (270)	248 (215)	188 (163)	288 (250)	233 (202)
フレックス・モード Tan. Pa ($\times 10^{-3}$, psi) 0.127cm/min (0.05インチ/min)	862 (125)	758 (110)	1117 (162)	751 (109)	841 (122)
溶融線強度 %破断点(伸び)	4.0	4.1	3.3	4.1	3.1
応力白化 直径 cm (インチ) 11.52kg-cm (10インチ・ポンド) 23.04kg-cm (20インチ・ポンド)	1.63 (0.64) 1.85 (0.73)	1.70 (0.67) 2.03 (0.80)	1.57 (0.62) 2.11 (0.83)	2.06 (0.81) 2.39 (0.94)	1.96 (0.77) 2.21 (0.87)

【0043】

【実施例4】 実施例3のサンプルを曲げ引張試験片状 (ASTM引張試験片 (長さ16.5cm (6.5インチ) \times 1.27cm (0.5インチ) \times 0.32cm (0.125インチ) にして、応力白化度を調べた。このテストでは、試験片の両端がくっつくように、おおよそ中央部にてこれを180度屈曲させた後真っ直ぐに延ばし、

今度は反対側に180度屈曲させた。

【0044】 普通の速さで (1回数秒) これを10回繰り返した。屈曲後、少なくとも24時間後に応力白化度を測定した。

【0045】

【表4】

サンプル	1	2	3	4	5
白化領域の長さ (中央で測定) cm	2.03	1.02	2.79	2.03	2.03
(in)	(0.8)	(-0.4)	(1.1)	(0.8)	(0.8)
白化強さ	L	VL	H	H	M

サンプルの順位は以下のとおりである。

【0046】

サンプル 白化部の長さ (中央部にて測定)

白化の度合 H=強 M=中 L=弱 VL=極弱
本テストの結果、サンプル1、2のように極限粘度の低いものが応力白化に関して極めて少ないことがわかる。

【0047】

【実施例5】南チャールストン実験工場の同一ロット
(RUN 12FDHX-76) から耐衝撃性コポリマ

サンプル

F c
E c
MF dl/g
比
ガードナー¹ -30℃ kg-cm
(インチポンド)
応力白化² cm (インチ)
1 1. 5 2 kg-cm
(1 0インチポンド)
2 3. 0 4 kg-cm
(2 0インチポンド)

1 リング付; 5.08cm×0.32cm (2インチ×0.125インチ) ディスク

2 リングなし; 10.16cm ×0.32cm (4インチ×0.125インチ) ディスク

実施例1、2と同様にして以上の結果を得た。

【0049】2メルトフロー (公称) のサンプル1、2と、10メルトフローのサンプル3、4 (ビスブレーキングされていない) について比較してみる。どちらの組でも、粘度の低いサンプルの方が応力白化しにくい。サンプル1と2を比較するにあたって、F cの違いを考慮すべきであるけれども、サンプル1はF cが実質的に高いので、サンプル2より応力白化度が高いと考えられていた。

【0050】

【実施例6】極限粘度比が1. 08であり、F cが25であり、E cが57であるポリプロピレンのサンプルを実施例3と同様の方法で調製した。

【0051】サンプル1A～1Eは下記の表6で示され

一をサンプリングした。

【0048】

【表5】

1	2	3	4
20	14.7	16.9	18.6
56	57	62	63
1.9	2.0	10.4	10.6
1.15	1.5	1.14	1.5
248	190	196	240
(215)	(165)	(170)	(208)
1.35	1.42	1.42	1.63
(0.53)	(0.56)	(0.56)	(0.64)
1.65	1.68	1.73	1.88
(0.65)	(0.66)	(0.68)	(0.74)

る比率で配合された。サンプル1Aおよび1Bは安息香酸ナトリウムを用いないコントロールである。ステアリン酸カルシウムは酸受容体あるいは中和剤としてよく知られており、また離型剤として作用して成形面を滑らかにする。しかしながら、ステアリン酸カルシウムは安息香酸ナトリウムの核剤としての効果を失わせるので、ステアリン酸カルシウムを安息香酸ナトリウムとともに用いることはできない。アクラワックスC (エチレン・ビス・ステアラミド) は、ステアリン酸カルシウムの代わりに、滑剤として安息香酸ナトリウムを含む組成物に加えられた。

【0052】サンプル1C、1Dおよび1Eの曲げモジュールが、アイゾット衝撃力の増加につれて著しく増加することがデータよりわかる。核剤の効果も、サンプル1C、1Dおよび1Eの比較的高い結晶化温度より確認できる。

【0053】

【表6】

表 6

サ ン プ ル		1A	1B	1C	1D	1E
グッドライト 3114	(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000
イルガノックス 168	(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000
ステアリン酸カルシウム	(ppm)	800	800	—	—	—
グリセロールモノステアレート	(ppm)	—	3000	—	3000	3000
安息香酸ナトリウム	(ppm)	—	—	400	400	400
アクラワックス C	(ppm)	—	—	500	—	500
メルトフロー		4.3	4.7	4.7	4.4	4.6
1%Secant 曲げモジュラス		7.72	8.13	8.96	9.23	8.96
$P a \times 10^{-2}$ ($psi \times 10^{-5}$)		(1.12)	(1.18)	(1.30)	(1.34)	(1.30)
ノッチ付アイゾット	23°C	5.34	5.34	6.94	6.94	6.94
J/cm (フィート・ポンド/インチ)		(10)	(10)	(13)	(13)	(13)
	0°C	2.30	2.03	4.17	4.27	4.38
		(4.3)	(3.8)	(7.8)	(8.0)	(8.2)
	20°C	0.43	0.37	0.43	2.08	2.03
		(0.8)	(0.7)	(0.8)	(3.9)	(3.8)
ガードナーインパクト		>346	>346	>346	>346	>346
kg-cm (インチ・ポンド)	-30°C	(>300)	(>300)	(>300)	(>300)	(>300)
応力白化		1.28	1.28	1.52	cm at	11.52
kg-cm	1.57 1.52	(0.505)	(0.505)	(0.600)	(0.620)	(0.600)
	(10インチ・ポンド)					
示差走査熱量計 P P						
結晶化温度 (°C)		—	112	127	125	125

【0054】

【実施例7】極限粘度が1.19であり、Fcが25.5であり、Ecが50であるポリプロピレンのサンプルを上記と同様の方法で調製した。

【0055】サンプルA～Mは下記の表7で示される比率で配合された。サンプルA～Cは核剤を用いないコントロールである。実施例6と同様に、コントロールは他の添加物とともにステアリン酸カルシウムを含んでいる。サンプルD～Kは他の添加物に加えて核剤として安息香酸ナトリウムを含んでいる。サンプルLおよびMは他の添加物とともに核剤としてミラッド3905 (1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール) を含んでいる。

【0056】データより、安息香酸ナトリウムは曲げモジュラスと0°Cにおけるノッチ付アイゾット衝撃強度との両者を高めていることがわかる。ミラッド3905は

0°Cにおけるノッチ付アイゾット衝撃強度を高め、また曲げモジュラスも適度に高めている。すべての組成物は良好な応力白化耐性を示した。

【0057】

【表7】

表 7

サンプル	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
グッドライト 3114 (ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000		1000	1000
イルガノックス 168 (ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
ステアリン酸カルシウム (ppm)	800	800	800									800	800
グリセロールモノステアレート (ppm) (1)	3000					3000	3000		3000	3000			3000
安息香酸ナトリウム (ppm)				400	1000	400	1000	400	400	1000	1000		
アクラワックスC (ppm)				500	500				500	500	500		
イルガノックス1010											1000		
グリセロールモノステアレート (ppm) (2)			3000					3000					
ミラッド1905 (ppm)												2500	2500

- (1) ロンザケミカル社製
(2) イーストマンコダック社製

【0058】
【表8】

表 7 (続 ぎ)

サンプル 特 性	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
メルトフロー g/min (dg/min)	0.44 (4.4)	0.43 (4.3)	0.42 (4.2)	0.41 (4.1)	0.40 (4)	0.42 (4.2)	0.42 (4.2)	0.43 (4.3)	0.43 (4.3)	0.44 (4.4)	0.41 (4.1)	0.41 (4.1)	0.42 (4.2)
1% Secant 曲げモジュラス	730	723	758	847	889	909	958	896	854	937	889	820	827
Pa ($\text{psi} \times 10^{-3}$)	(105)	(105)	(110)	(123)	(129)	(132)	(139)	(130)	(124)	(136)	(129)	(119)	(120)
ノッチ付アイソット 23°C 1/cm	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破	不 破
(フィート・ポンド/インチ)													
ノッチ付アイソット 0°C 1/cm	1.28 (2.4)	1.17 (2.2)	0.53 (1.0)	1.42 (6.4)	4.06 (7.6)	4.11 (7.7)	1.79 (7.1)	4.38 (8.2)	3.90 (7.3)	4.91 (9.2)	5.23 (9.8)	4.43 (8.3)	4.55 (8.7)
(フィート・ポンド/インチ)													
ノッチ付アイソット -20°C 1/cm	0.27 (0.5)	0.27 (0.5)	0.32 (0.6)	0.32 (0.6)	0.37 (0.7)	0.33 (0.6)	0.37 (0.7)	0.27 (0.5)	0.32 (0.6)	0.32 (0.6)	0.32 (0.6)	0.32 (0.6)	0.27 (0.5)
(フィート・ポンド/インチ)													
ガードナーインバクト -30°C	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)	>346 (>300)
(インチ・ポンド)													
ガードナーインバクト -40°C	173 (150)	86 (75)	184 (160)	161 (140)	138 (120)	92 (80)	150 (130)	184 (160)	150 (130)	184 (160)	196 (170)	161 (140)	230 (200)
(インチ・ポンド)													
白化 10" ポンド cm (インチ)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)	1.55 (0.61)
白化 10" ポンド cm (インチ)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)	1.80 (0.71)

不 破 - 不完全破壊 (靱性、8.0以上)

捻一掃付金具に捻れ発生 (高靱性)